

EKSTRAKSI KONSENTRAT NEODIMIUM MEMAKAI TRI OKTIL AMIN

THE EXTRACTION OF NEODYMIUM CONCENTRATES USING TRI OCTYL AMINE

MV Purwani, Prayitno

Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan, BATAN

Jl. Babarsari Kotak Pos 6601 ykbb, Yogyakarta 55381

e-mail : purwanimv@gmail.com

Diterima 25 Oktober 2013, diterima dalam bentuk perbaikan 13 Desember 2013, disetujui 17 Desember 2013

ABSTRAK

EKSTRAKSI KONSENTRAT NEODIMIUM MEMAKAI TRI OKTILAMIN. Telah dilakukan ekstraksi konsentrat Nd hasil olah pasir monasit. Tujuan penelitian ini memisahkan Nd dari pengotornya : Y, Ce dan La. Sebagai fasa air adalah konsentrat $Nd(OH)_3$ dalam HNO_3 dan sebagai ekstraktan atau fasa organik adalah tri oktill amin (TOA) dalam kerosen. Variabel yang diteliti konsentrasi HNO_3 , konsentrasi umpan, konsentrasi TOA dalam kerosen, waktu pengadukan dan kecepatan pengadukan. Dari hasil penelitian optimasi proses ekstraksi neodimium dari konsentrat $Nd(OH)_3$ hasil olah pasir monasit dengan ekstraktan TOA, diperoleh kesimpulan sebagai berikut: konsentrasi HNO_3 yang optimum 2M, konsentrasi umpan 5 gram/10 mL, konsentrasi TOA dalam kerosen 6 %, waktu pengadukan yang optimum 15 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm. Pada kondisi ini diperoleh $K_d Nd = 0,56$; efisiensi ekstraksi Nd = 35,70%; FP Nd-La = $\approx 6,48$; FP Nd-Ce = 3,72 dan FP Nd-Y = 1,38.

Kata kunci : ekstraksi, tri oktill amin (TOA), neodimium,

ABSTRACT

THE EXTRACTION OF NEODYMIUM CONCENTRATES USING TRI OCTYL AMINE. The extraction of neodymium concentrates product from monazite sand has been done. The purpose of this study, is to separated Nd concentrates from Y, Ce and La as their impurities. The $Nd(OH)_3$ concentrates in HNO_3 was as an aqueous phase and tri octyl amine (TOA) was as a solvent organic phase in kerosene. The variables that being observed were concentration of HNO_3 , concentration of feed, concentration of TOA in kerosene, time and agitation rate. From the study can be deduced that concentration of HNO_3 was 2 M, the concentration of feed was 5 gram/10 mL, the concentration of TOA in kerosene was 6 %, time of agitation was 15 minutes and agitation rate 200 rpm. On this condition obtained $K_d Nd = 0,56$; extraction efficiency of Nd = 35,70%. Separation Factor (SF) of obtained Nd-La = $\approx 6,48$; SF Nd-Ce = 3,72 and SF Nd-Y = 1,38.

Key word : extraction, tri octyl amine (TOA), neodymium

PENDAHULUAN

Neodimium ditemukan oleh Welsbach pada tahun 1885. Unsur tersebut mempunyai nomor atom 60, massa atom $144,2 \text{ g mol}^{-1}$, densitas $7,0 \text{ g cm}^{-3}$, titik leleh $1024 \text{ }^\circ\text{C}$, dan titik didih $3047^\circ\text{C}^{(1)}$. Neodimium termasuk unsur logam tanah jarang yang keberadaannya berlimpah setelah serium, dapat ditemukan dalam pasir monasit, termasuk dalam golongan lantanida. Neodimium merupakan logam kuning keperakan yang berkilauan serta sangat reaktif, merupakan salah satu unsur tanah jarang yang dapat ditemukan pada peralatan-peralatan rumah seperti televisi berwarna, lampu pijar, dan lampu hemat energi. Campuran logam neodimium, besi, dan boron digunakan dalam pembuatan magnet permanen. Magnet ini adalah bagian dari komponen kendaraan, selain itu digunakan untuk penyimpanan data pada komputer dan digunakan pada *loudspeaker*^(2,3)

Pasir monasit merupakan mineral yang mempunyai bentuk ikatan fosfat yang mengandung thorium (Th) dan logam tanah jarang seperti : itrium (Y), serium (Ce), lantanum (La), gadolinium (Gd), dysprosium (Dy), neodimium (Nd), dan samarium (Sm). Rumus kimia pasir monasit secara umum dituliskan $(\text{La,Th})\text{PO}_4^{(4,5)}$.

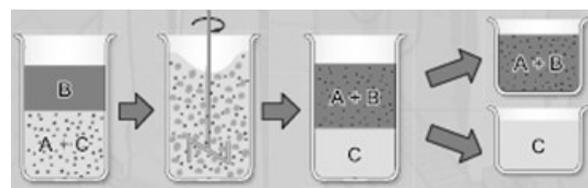
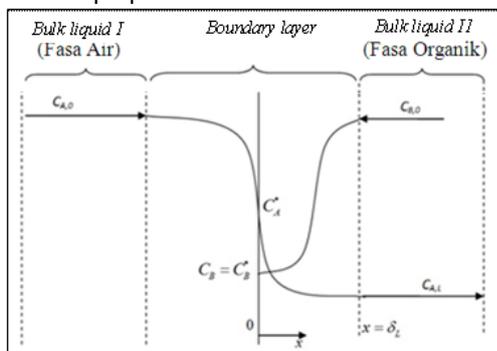
Keberadaan monasit paling besar terdapat pada lapisan alluvial yang terdapat pada beberapa negara di dunia, antara lain terdapat di Brazil, India, Indonesia, Malaysia, dll. Mengingat manfaat yang dimiliki neodimium serta dengan pertimbangan adanya cadangan pasir monasit di Indonesia yang cukup besar, maka layak dilakukan penelitian pemisahan neodimium dari unsur-unsur lainnya. Hal ini selain untuk memaksimalkan potensi dari pasir monasit, juga akan memberikan nilai ekonomis yang lebih tinggi. Di Indonesia pasir monasit yang

diperoleh dalam pasir dari Bangka yang merupakan hasil samping pengolahan timah dari penambangan timah oleh PT. Timah. Hasil samping ini berupa pasir yang dibuang di laut Bangka dan sekitarnya. Neodimium hidroksida merupakan hasil olah pasir monasit.

Pemisahan Nd dari konsentrat $\text{Nd}(\text{OH})_3$ hasil olah pasir monasit perlu dilakukan mengingat akan kegunaan dan harga Nd yang mahal. Untuk memisahkan Nd dilakukan dengan proses ekstraksi pelarut. Pemisahan dilakukan dengan cara ekstraksi karena proses ini mempunyai banyak kelebihan antara lain dari segi waktu, dan peralatan yang lebih sederhana. Berdasarkan uraian tersebut, maka dari penelitian ini diharapkan dapat mengetahui kondisi optimum proses ekstraksi untuk memisahkan neodimium (Nd) dari pengotornya Y, Ce dan La dalam konsentrat $\text{Nd}(\text{OH})_3$.

Ekstraksi pelarut menyangkut distribusi suatu zat terlarut (solut) di antara dua fasa cair yang tidak saling bercampur^(6,7). Teknik ekstraksi sangat berguna untuk pemisahan secara cepat dan bersih, baik untuk zat organik maupun zat anorganik. Cara ini dapat digunakan untuk analisis makro maupun mikro. Melalui proses ekstraksi, ion logam dalam pelarut air ditarik keluar dengan suatu pelarut organik (fasa organik). Secara umum, ekstraksi ialah proses penarikan suatu zat terlarut dari larutannya di dalam air oleh suatu pelarut lain yang tidak dapat bercampur dengan air (fasa air). Tujuan ekstraksi ialah memisahkan suatu komponen dari campurannya dengan menggunakan pelarut^(7,8).

Mekanisme perpindahan massa atau unsur dari fasa air ke fasa organik ditampilkan pada Gambar 1.



B = Fasa Organik, A = solut, C = Fasa Air

Gambar 2. Prinsip proses ekstraksi⁽¹⁰⁾

Gambar 1. Mekanisme perpindahan massa atau unsur dari fasa air ke fasa organik⁽⁹⁾

Mekanisme perpindahan massa pada ekstraksi^(11,12)

- Transfer massa atau difusi ion logam (A) dari badan fasa air melalui tahanan *film* (*boundary layer*) ke antarmuka antara fasa air dan fasa organik.
- Ion-logam (A) bereaksi dengan pembawa atau ekstraktn (*carrier* = B) dalam fasa organik pada antarmuka fasa air dan fasa organik.
- Perpindahan massa atau difusi dari hasil reaksi antara logam dengan ekstraktn dalam fasa organik dari antarmuka fasa air – organik ke badan fasa organik.

Pada penelitian sebelumnya telah dihasilkan konsentrat $\text{Nd}(\text{OH})_3$ sebagai hasil olah pasir monasit. Dalam penelitian ini akan dipelajari metode ekstraksi pelarut sebagai salah satu cara untuk memisahkan Nd dari unsur-unsur lainnya. Ekstraksi Nd dapat dilakukan dengan cara melarutkan konsentrat $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ke dalam asam nitrat. Neodimium akan dikomplekskan terlebih dahulu dengan pembentuk kompleks seperti tri butil fosfat (TBP), tri-n-oktilamin (TOA), asam di-2-etil heksil fosfat (D2EHPA), dan tri-n-oktil fosfina oksida (TOPO) kemudian Nd akan dibawa oleh ekstraktn ke fasa organik^(13,14). Telah melakukan ekstraksi untuk memisahkan unsur-unsur dalam konsentrat logam tanah jarang dari pasir senotim. Ekstraksi tersebut menggunakan ekstraktn TOA dalam campurannya dengan kerosin sebanyak 60% volume, waktu pengadukan 30 menit, pemakaian garam $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dalam umpan sebanyak 800 g/L dan keasaman umpan 0,2M; memberikan faktor pisah Y dengan Th sebesar 177, Y dengan Dy sebesar 23,34; dan efisiensi ekstraksi Y sebesar 97,2 %⁽¹⁵⁾.

Tri-n-oktilamin mempunyai rumus kimia $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ atau R_3N merupakan amina tertier, mempunyai kelebihan jika dibandingkan dengan pelarut yang lain misalnya terhadap TBP⁽¹⁶⁾. TOA mempunyai harga yang lebih murah, di samping itu senyawa amina ini dapat mengalami *flapped*. Senyawa alkil fosfat tidak dapat mengalami *flapped* sehingga kemungkinan senyawa amina membentuk ikatan koordinasi dengan ion-ion LTJ

lebih besar sehingga harga koefisien distribusi (K_d) meningkat. Kemungkinan kemampuan ekstraksi LTJ oleh senyawa amina dipengaruhi oleh klas dan struktur amina. Oleh karena itu ada dua faktor yang berlawanan yang mempengaruhi kemampuan ekstraksinya terhadap LTJ yaitu efek elektronik dan efek sterik. Efek elektronik akan menentukan kapasitas gugus n donor yaitu makin besar gugus alkil, maka basisitas gugus n donor makin besar sehingga senyawa amina makin reaktif akibatnya harga K_d semakin naik. Sedangkan pengaruh sterik yaitu menunjukkan adanya hambatan sterik dari gugus-gugus alkil yang ada di sekitar gugus n donor terhadap masuknya ion-ion LTJ untuk mengadakan ikatan koordinasi dengan gugus n donor. Makin besar gugus alkil, makin besar pula hambatan sterik, sehingga harga K_d menjadi semakin kecil. TOA mempunyai tiga gugus alkil (n-oktil) dan rantainya lurus sehingga berdasarkan teori di atas, maka bisa diperkirakan bahwa pada kondisi optimum, kemampuan ekstraksi LTJ memakai TOA lebih besar daripada pelarut lain⁽¹⁶⁾.

Reaksi kimia yang terjadi antara logam tanah jarang dengan TOA adalah sebagai berikut:



Pada banyak sistem ekstraksi, ekstrakten dilarutkan dengan suatu pengencer yang tidak saling bereaksi yang disebut diluen. Pemakaian diluen terutama untuk memperbaiki sifat fisika dari fasa organik.

Proses ekstraksi Nd sangat dipengaruhi oleh variasi jenis dan konsentrasi ekstrakten, variasi konsentrasi HNO_3 , variasi berat umpan konsentrat $Nd(OH)_3$, variasi waktu dan kecepatan pengadukan, sehingga dalam penelitian ini dilakukan ekstraksi dengan berbagai variasi seperti tersebut di atas. Parameter yang diteliti adalah : konsentrasi HNO_3 , konsentrasi umpan yang digunakan, waktu pengadukan dan kecepatan pengadukan.

Menurut hukum distribusi Nerst, bila ke dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur dimasukkan solut yang dapat larut dalam kedua pelarut tersebut maka akan terjadi pembagian kelarutan. Kedua pelarut tersebut umumnya pelarut organik dan pelarut air. Dalam praktek solut akan terdistribusi dengan sendirinya ke dalam dua pelarut tersebut setelah dikocok dan dibiarkan terpisah. Perbandingan konsentrasi solut di dalam kedua pelarut tersebut tetap, dan merupakan suatu tetapan pada suhu tetap. Tetapan tersebut disebut tetapan distribusi atau koefisien distribusi. Koefisien distribusi dinyatakan dengan rumus sebagai berikut:

$$K_d = \frac{C_2}{C_1} \text{ atau } K_d = \frac{C_o}{C_a} \quad (2)$$

dimana K_d = koefisien distribusi dan C_1, C_2, C_o , dan C_a masing-masing adalah konsentrasi solut pada pelarut 1, 2, organik, dan air. Sesuai dengan kesepakatan, konsentrasi solut dalam pelarut organik dituliskan di atas dan konsentrasi solut dalam pelarut air dituliskan di bawah. Dari rumus tersebut jika harga K_d besar, solut secara kuantitatif akan cenderung terdistribusi lebih banyak ke dalam pelarut organik, begitu pula terjadi sebaliknya⁽¹¹⁾.

Sebagai ukuran keberhasilan untuk suatu proses ekstraksi sering digunakan besaran berupa faktor pisah (FP) yakni perbandingan antara koefisien distribusi suatu unsur dengan koefisien distribusi unsur yang lainnya. Persamaan untuk memperoleh FP adalah:

$$FP = \frac{K_{d1}}{K_{d2}} \quad (3)$$

dengan K_{d1} adalah koefisien distribusi unsur 1 dan K_{d2} adalah koefisien distribusi unsur 2.

Efektifitas dalam proses ekstraksi dapat dinyatakan dengan persen solut yang terekstrak yang dapat diperoleh dengan persamaan sebagai berikut:

$$E = \frac{C_2}{F} \times 100 \% \quad (4)$$

dengan E adalah efisiensi ekstraksi (%), C_2 adalah konsentrasi solut dalam fasa organik, dan F adalah konsentrasi umpan untuk ekstraksi.

Menentukan harga koefisien distribusi (K_d)

Harga koefisien distribusi dapat diketahui dengan cara membandingkan fasa organik dengan fasa air setelah ekstraksi.

$$Kd = \frac{\text{konsentrasi unsur dalam FO}}{\text{konsentrasi unsur dalam FA}} \quad (5)$$

Menentukan harga faktor pisah

Harga faktor pisah dapat diketahui dengan cara membandingkan harga koefisien distribusi Nd dengan harga koefisien distribusi Y, La, dan Ce.

$$FP = \frac{Kd Nd}{Kd \text{ unsur yang lain}} \quad (6)$$

Menentukan efisiensi ekstraksi (%E)

Efisiensi ekstraksi dapat diketahui dengan perhitungan sebagai berikut:

$$\text{Efisiensi ekstraksi (\%E)} = \frac{\text{konsentrasi solut fasa organik}}{\text{konsentrasi umpan}} \times 100 \% \quad (7)$$

METODOLOGI

Bahan yang digunakan adalah :

Konsentrat Nd(OH)₃ hasil olah pasir monasit, larutan HNO₃ teknis, larutan D2EHPA, larutan TOA, larutan kerosen, akuades, bahan LTJ murni untuk standar analisis.

Alat yang digunakan adalah :

Spektrometer pendar sinar X (Ortec 7010), pengaduk dan pemanas magnetik (Ika ® Werk), timbangan (Sartorius 2464), labu ukur berbagai ukuran, botol semprot, pipet volume, propipet, botol kecil ukuran 10 mL vial, spex film.

Cara Kerja

Variasi waktu pengadukan

Setiap 10 mL larutan umpan hasil optimasi konsentrasi HNO₃ 2M dan umpan diekstraksi dengan larutan TOA-kerosen 5 gram/10ml dengan kecepatan 200 rpm. Waktu pengadukan atau ekstraksi divariasi selama 5, 10, 15, 20 dan 25. Setelah ekstraksi fasa air (FA) dan fasa organik (FO) dipisahkan. Masing-masing 5 mL fasa air diambil untuk dianalisis dengan spektrometer pendar-sinar X. Waktu pengadukan yang memiliki faktor pisah tertinggi (optimum) digunakan untuk optimasi kecepatan ekstraksi atau pengadukan.

Variasi konsentrasi HNO₃

Pembuatan larutan umpan dilakukan dengan melarutkan masing-masing 20 gram konsentrat Nd(OH)₃ ke dalam 100 mL larutan HNO₃ 1, 2, 3, 4, dan 5 M. Setiap 10 mL larutan umpan (FA = fasa air) dengan berbagai variasi konsentrasi asam, dimasukkan ke dalam lima buah gelas kimia 50 mL. Sebanyak 10 mL larutan TOA 6 %-kerosen (FO = fasa organik) ditambahkan ke dalam FA, kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit dengan kecepatan 200 rpm. Proses ini disebut proses ekstraksi. Fasa air (FA) dan fasa organik (FO) hasil ekstraksi dipisahkan. Setiap 5 ml fasa air diambil untuk dianalisis dengan spektrometer pendar - sinar X. Dari variasi konsentrasi HNO₃ yang memiliki faktor pisah tertinggi (optimum) digunakan untuk optimasi variasi konsentrasi umpan.

Variasi konsentrasi umpan

Sebanyak 3, 4, 6, dan 7 gram konsentrat Nd(OH)₃ dilarutkan ke dalam 25 mL larutan HNO₃ yang optimum sebagai umpan (FA). Setiap 10 mL umpan ditambah 10 mL larutan TOA 6 %-kerosen (FO) kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 15 menit dengan kecepatan 200 rpm. Fasa air (FA) dan fasa organik (FO) hasil ekstraksi dipisahkan. Masing-masing 5 mL fasa air diambil untuk dianalisis dengan spektrometer pendar sinar X. Umpan yang memiliki faktor pisah tertinggi (optimum) digunakan untuk optimasi variasi konsentrasi ekstraktn.

Variasi konsentrasi ekstraktn

Dibuat larutan TOA 2, 4, 8, dan 10 % dalam kerosen masing – masing sebanyak 10 mL (FO). Dibuat larutan umpan yang optimum hasil ekstraksi variasi konsentrasi umpan (FA). Setiap 10 mL FA ditambah 10 mL

larutan TOA - kerosen dengan berbagai variasi konsentrasi (5, 6, 7, 8 dan 10 %), kemudian diaduk selama 15 menit dengan kecepatan 200 rpm.

Setelah ekstraksi fasa air (FA) dan fasa organik (FO) dipisahkan. Masing – masing 5 mL fasa air diambil untuk dianalisis dengan spektrometer pendar - sinar X. Konsentrasi ekstraktan yang memiliki faktor pisah tertinggi digunakan untuk optimasi waktu pengadukan.

Variasi kecepatan pengadukan

Setiap 10 mL larutan umpan dari hasil optimasi (FA) ditambah 10 mL larutan TOA - kerosen yang optimum (FO) kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik dengan waktu pengadukan yang optimum. Kecepatan pengadukan divariasi 100, 150, 250, dan 300 rpm. Masing-masing 5 mL fasa air diambil untuk dianalisis dengan spektrometer pendar - sinar X.

HASIL PEMBAHASAN

Variasi Waktu Pengadukan Atau Waktu Reaksi

Salah satu faktor yang berpengaruh pada ekstraksi adalah reaksi kimia dan kesetimbangan. Waktu pengadukan berpengaruh dalam reaksi pada proses ekstraksi, semakin lama waktu pengadukan akan mengakibatkan semakin banyak solut yang terekstrak ke fasa organik, tetapi setelah mencapai kesetimbangan jumlah solut yang terekstrak akan konstan dan waktu tidak akan berpengaruh lagi. Hubungan waktu pengadukan dengan koefisien distribusi (Kd), dan efisiensi ekstraksi (%E) disajikan pada Gambar 3. dan Gambar 4.

Pada pertambahan waktu pengadukan memperlihatkan Kd dan efisiensi ekstraksi juga bertambah besar. Diperlukan waktu pengadukan yang cukup untuk terjadinya reaksi dan terbentuknya hasil reaksi, sehingga reaksi dan hasil reaksi yang diperoleh maksimal. Secara matematis kecepatan reaksi, berkurangnya reaktan, atau bertambahnya hasil reaksi dapat dirumuskan:

$$- \frac{d[A]}{dt} = k [A] \quad (8)$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = - k \cdot dt \quad (9)$$

$$\int_{[A]_o}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = - \int_0^t k \cdot dt \quad (10)$$

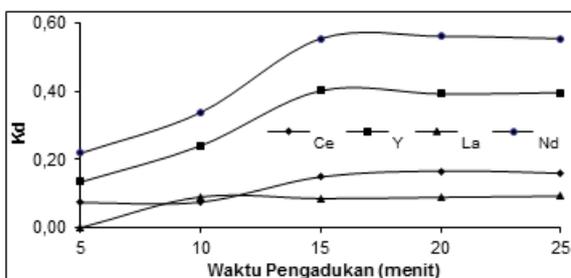
$$[A] = [A]_o \cdot e^{-kt} \quad (11)$$

dengan : $[A]$ = konsentrasi A sesudah bereaksi.

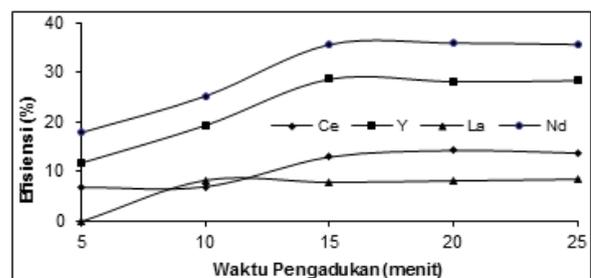
$[A]_o$ = konsentrasi A mula-mula (sebelum bereaksi)

k = konstanta kecepatan reaksi, t = waktu reaksi.

Bila reaksi yang berlangsung orde satu maka akan diperoleh persamaan $[A] = [A]_o \cdot e^{-kt}$. Persamaan ini menunjukkan bahwa dalam reaksi orde pertama konsentrasi reaktan akan berkurang secara eksponensial terhadap waktu sedangkan untuk produk akan bertambah.



Gambar 3. Hubungan waktu pengadukan dengan koefisien distribusi



Gambar 4. Hubungan waktu ekstraksi dengan efisiensi ekstraksi

Dari Gambar 3. dan Gambar 4. dapat disimpulkan bahwa pada waktu pengadukan setelah 15 menit, Kd dan efisiensi ekstraksi tidak bertambah atau sudah mengalami kesetimbangan. Waktu ini yang dipakai sebagai dasar untuk optimasi parameter yang lain, karena sudah dianggap sebagai waktu kesetimbangan.

Tingkat pemisahan yang relatif paling tinggi adalah pada waktu pengadukan 15 menit. Faktor pisah (Nd-La) sebesar 6,48. Sehingga pada waktu 15 menit pemisahan Nd dari pengotornya telah berjalan dengan baik. Pengaruh waktu pengadukan terhadap harga faktor pisah (FP) disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh waktu pengadukan terhadap FP pada ekstraksi memakai TOA. (Konsentrasi HNO₃ 2 M, volume FA= FO = 10 mL, konsentrasi umpan 5 g/10mL konsentrasi TOA 6 %, kecepatan pengadukan 200 rpm).

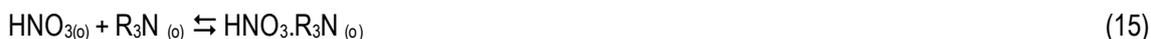
Waktu pengadukan (menit)	Faktor Pisah (FP)		
	Nd-Ce	Nd-Y	Nd-La
5	2,96	1,63	≈ ∞
10	4,50	1,41	3,74
15	3,72	1,38	6,48
20	3,37	1,43	6,30
25	3,47	1,40	5,98

Variasi Konsentrasi HNO₃

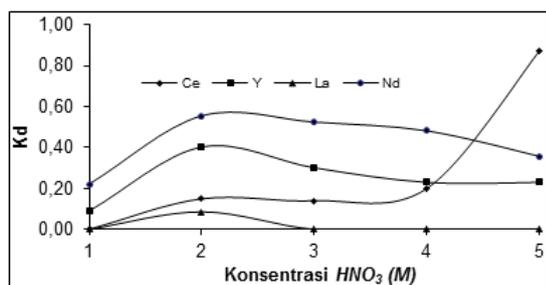
Gambar hubungan antara koefisien distribusi (Kd) dengan konsentrasi HNO₃, serta gambar hubungan efisiensi ekstraksi (% E) dengan konsentrasi HNO₃, seperti yang disajikan pada Gambar 5 dan Gambar 6. Kegunaan HNO₃ selain untuk melarutkan Nd(OH)₃ juga untuk reaksi pembentukan kompleks dengan TOA. Reaksi pelarutan Nd(OH)₃ dengan HNO₃ sebagai berikut



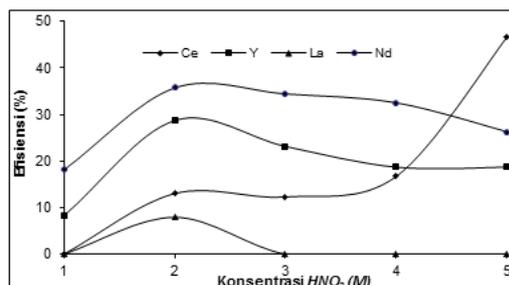
Penambahan konsentrasi HNO₃ menyebabkan konsentrasi ion H⁺ dan NO₃⁻ bertambah. Reaksinya sebagai berikut:



Penambahan HNO₃ untuk pembentukan kompleks HNO₃·R₃N sebagai perantara untuk pembentukan kompleks Nd(NO₃)₃·3R₃N. Untuk penambahan HNO₃ selanjutnya ion H⁺ akan bertambah di dalam sistem yang menyebabkan kesetimbangan reaksi bergeser ke kiri, sehingga pembentukan kompleks Nd(NO₃)₃·3R₃N akan berkurang dan koefisien distribusinya akan turun seperti yang terlihat pada Gambar 5. Semakin besar konsentrasi HNO₃ sisa asam semakin banyak, kelebihan sisa asam ini akan terekstrak oleh TOA, sehingga menurunkan efektifitas TOA mengekstrak logam Nd, La dan Y. Sedang untuk Ce dibutuhkan penggunaan HNO₃ yang lebih pekat supaya ekstraksi atau pembentukan kompleks yang lebih pekat. Di samping itu pelarutan hidroksida Ce terutama apabila ada Ce yang bervalensi IV dibutuhkan keasaman yang tinggi. Dengan demikian Kd Ce sampai pemakaian HNO₃ 5 M masih mengalami kenaikan.



Gambar 5. Hubungan konsentrasi HNO₃ dengan



Gambar 6. Hubungan konsentrasi HNO₃ dengan

koefisien distribusi

efisiensi ekstraksi

Kondisi optimum yang dipilih pada konsentrasi HNO_3 2 M, karena pada konsentrasi 2 M memberikan faktor pisah yang besar untuk (Nd-La) = 6,48 dan K_d yang tinggi. Pada kondisi ini efisiensi ekstraksi Nd = 40%. Pengaruh konsentrasi HNO_3 terhadap harga faktor pisah (FP) disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Pengaruh konsentrasi HNO_3 terhadap FP pada ekstraksi memakai TOA (Konsentrasi umpan 5 g/10 mL, volume FA = FO = 10 mL, konsentrasi TOA-kerosen 6 %, kecepatan pengadukan 200 rpm, waktu pengadukan 15 menit).

Konsentrasi HNO_3 (M)	Faktor Pisah (FP)		
	Nd-Ce	Nd-Y	Nd-La
1	$\approx \infty$	2,46	$\approx \infty$
2	3,72	1,38	6,48
3	3,75	1,74	$\approx \infty$
4	2,41	2,10	$\approx \infty$
5	0,41	1,55	$\approx \infty$

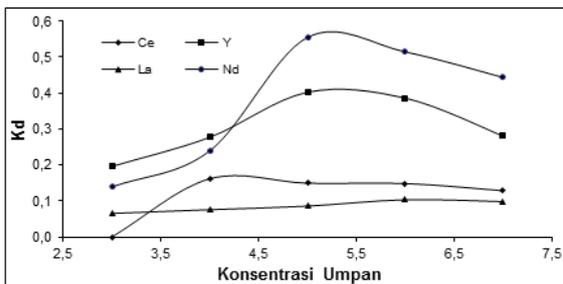
Variasi Konsentrasi Umpan

Salah satu faktor yang sangat berpengaruh terhadap kecepatan perpindahan massa dari fasa air (FA) ke fasa organik (FO) adalah besarnya konsentrasi solut dalam umpan. Hal ini dapat dijelaskan dengan hukum Fick⁽¹¹⁾.

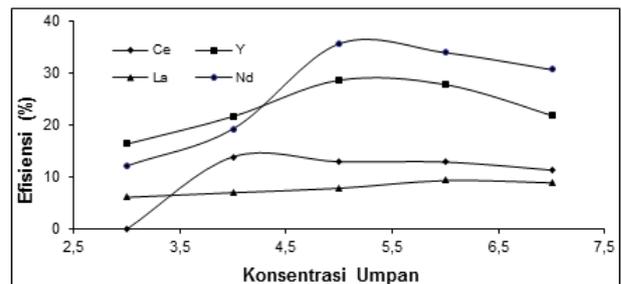
$$J_{A,Z} = -DAB \frac{dc_A}{dz} \quad (18)$$

dengan: $J_{A,Z}$ = kecepatan transfer massa, DAB = difusivitas massa
 c = konsentrasi, z = lebar lapisan film antara fasa air - fasa organik (Gambar 1)

Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa variabel konsentrasi berbanding lurus dengan kecepatan transfer massa, sehingga semakin besar konsentrasi akan semakin besar pula kecepatan perpindahan massa. Gambar hubungan antara K_d dengan konsentrasi umpan, serta hubungan (%E) dengan konsentrasi umpan disajikan pada Gambar 7. dan Gambar 8.



Gambar 7. Hubungan konsentrasi umpan dengan koefisien distribusi



Gambar 8. Hubungan konsentrasi umpan dengan efisiensi ekstraksi

Berdasarkan Gambar 7. dapat diketahui bahwa koefisien distribusi untuk Y, La, dan Nd akan mencapai kondisi ekstraksi relatif baik saat konsentrasi umpan 5 g/10mL, saat konsentrasi umpan 6 gr/10mL harga K_d akan turun, yang mengakibatkan efisiensi semakin kecil. Serum justru tidak terekstrak pada konsentrasi umpan 5 g/10mL, dan terekstrak relatif baik pada konsentrasi umpan 4 g/10mL. Hal tersebut menunjukkan bahwa difusi Ce ke fasa organik telah mengalami kejenuhan setelah melewati konsentrasi umpan 4 g/10 mL. Sedangkan difusi Y, La, dan Nd mengalami kejenuhan setelah melewati konsentrasi 5 g/10 mL. Setelah melewati konsentrasi umpan 6 g/10mL harga K_d dan efisiensi turun sehingga besarnya konsentrasi umpan tidak terlalu berpengaruh dalam proses ekstraksi. Karena dengan bertambahnya konsentrasi umpan, sedang % TOA-kerosen tetap maka jumlah hasil ekstraksi tidak akan bertambah dan mengalami penurunan karena dengan bertambahnya konsentrasi umpan akan meningkatkan besarnya viskositas yang akan menghambat difusifitas ke FO.

Pengambilan kondisi yang relatif baik berdasarkan besarnya faktor pisah antara Nd dengan Y, La, dan Ce. Hasil terbaik diperoleh pada konsentrasi umpan 5 g/10mL untuk faktor pisah (Nd-La) sebesar 6,48. Pengaruh konsentrasi umpan terhadap harga faktor pisah (*FP*) disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh konsentrasi umpan terhadap *FP* pada ekstraksi memakai TOA (Konsentrasi HNO₃ 2 M, volume FA = FO = 10 mL, konsentrasi TOA-kerosen 6 %, kecepatan pengadukan 200 rpm, waktu pengadukan 15 menit).

Konsentrasi Umpan (g/10mL)	Faktor pisah (<i>FP</i>)		
	Nd-Ce	Nd-Y	Nd-La
3	≈ ∞	0,71	2,12
4	1,48	0,86	3,16
5	3,72	1,38	6,48
6	3,47	1,33	4,98
7	3,45	1,58	4,52

Variasi Konsentrasi Ekstraktan

Pemakaian ekstraktan TOA sangat berpengaruh terhadap pemisahan unsur-unsur di dalam umpan yang berupa konsentrat Nd(OH)₃. Semakin besar konsentrasi ekstraktan maka semakin baik mengekstraksi unsur-unsur dalam umpan, yang ditandai naiknya harga *Kd*. Tetapi setelah mencapai konsentrasi tertentu nilai *Kd* akan semakin menurun karena pada konsentrasi ekstraktan yang semakin besar perpindahan solut dari fasa air ke fasa organik akan semakin sulit. Hal ini dapat dijelaskan melalui persamaan Stokes-Einstein sebagai berikut⁽¹⁾.

$$DAB = \frac{\kappa T}{6\pi r\mu_B} \quad (19)$$

dengan: *DAB* = difusivitas dari A di dalam larutan encer dalam B.

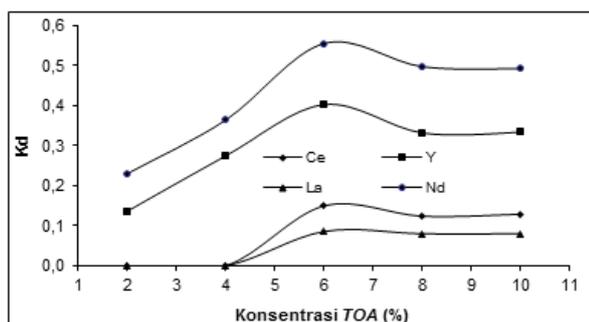
k = konstanta Boltzmann,

T = suhu

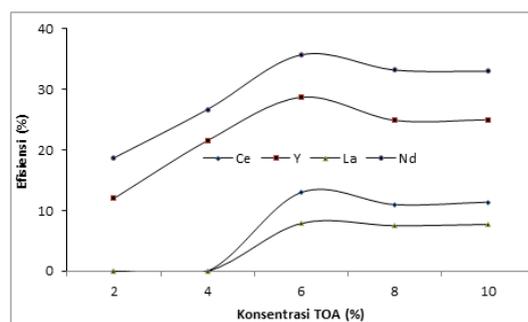
R = jari-jari partikel zat terlarut,

μB = viskositas pelarut

Semakin besar konsentrasi ekstraktan atau TOA, viskositas pelarut semakin besar. Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa difusivitas berbanding terbalik dengan viskositas pelarut, sehingga semakin besar viskositas pelarut maka akan semakin mengalami kesulitan untuk berdifusi dari fasa air ke fasa organik, sehingga menurunkan harga *Kd*. Gambar hubungan antara *Kd* dengan konsentrasi ekstraktan, serta hubungan (%E) dengan konsentrasi ekstraktan disajikan pada Gambar 9 dan Gambar 10.



Gambar 9. Hubungan konsentrasi TOA dengan koefisien distribusi



Gambar 10. Hubungan konsentrasi TOA dengan efisiensi ekstraksi

Gambar 9 menunjukkan bahwa koefisien distribusi untuk Y, La, dan Nd cenderung mengalami kenaikan yang signifikan pada konsentrasi TOA 6 %, kemudian koefisien distribusi mengalami penurunan pada konsentrasi TOA 8 %. Koefisien distribusi mengalami penurunan karena TOA tidak mampu lagi membentuk kompleks dengan unsur. Koefisien distribusi Ce baru mengalami kenaikan pada konsentrasi TOA 10 %, dengan harga *Kd* yang lebih kecil daripada unsur-unsur yang lain, sehingga ekstraktan TOA tidak selektif untuk mengekstrak Ce.

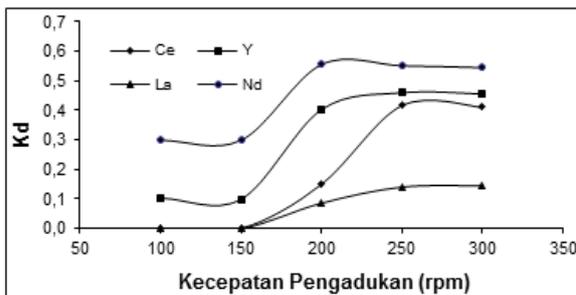
Tabel 4. Pengaruh konsentrasi ekstrak terhadap *FP* pada ekstraksi memakai TOA (Konsentrasi HNO₃ 2 M, volume FA= FO = 10 mL, konsentrasi umpan 5 g/10mL kecepatan pengadukan 200 rpm, waktu pengadukan 15 menit).

Konsentrasi TOA (%)	Faktor pisah (FP)		
	Nd-Ce	Nd-Y	Nd-La
2	≈ ∞	1,69	≈ ∞
4	≈ ∞	1,33	≈ ∞
6	3,72	1,38	6,48
8	4,02	1,50	6,12
10	3,83	1,48	5,88

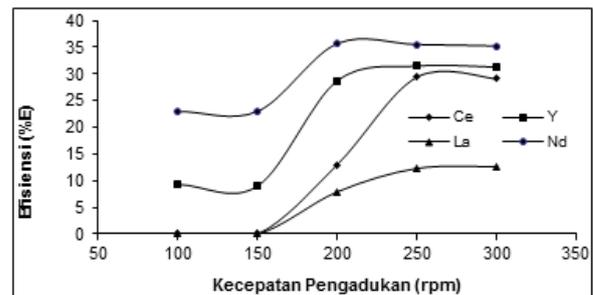
Faktor pisah yang optimum diperoleh saat konsentrasi TOA 6 %, untuk pemisahan (Nd-La) sebesar 6,48. Pada konsentrasi tersebut Nd terpisah cukup baik dari pengotor-pengotornya terutama La. Pengaruh konsentrasi ekstrak terhadap harga faktor pisah (*FP*) disajikan pada Tabel 4.

Variasi Kecepatan Pengadukan

Kecepatan pengadukan dalam proses ekstraksi akan menyebabkan distribusi solut dari fasa air ke fasa organik semakin besar pula, tetapi kecepatan pengadukan yang terlalu cepat akan menyebabkan distribusi unsur dari fasa air ke fasa organik membutuhkan waktu yang cukup lama koefisien distribusi (*Kd*), dan efisiensi ekstraksi (%E) disajikan pada Gambar 11 dan Gambar 12.



Gambar 11. Hubungan kecepatan pengadukan dengan koefisien distribusi



Gambar 12. Hubungan kecepatan pengadukan dengan efisiensi ekstraksi

Gambar 11 menunjukkan adanya kecenderungan kenaikan harga *Kd* seiring kenaikan kecepatan pengadukan. Semakin besar kecepatan pengadukan, hasil ekstraksi yang diperoleh juga semakin banyak. Setelah mengalami kenaikan yang cukup signifikan harga *Kd* sedikit turun, hal ini menunjukkan bahwa tidak ada peningkatan solut yang terekstrak ke fasa organik. Kondisi pemisahan yang relatif baik dipilih pada kecepatan pengadukan 200 rpm, karena pada kondisi tersebut telah memberikan faktor pisah untuk (Nd-La) sebesar 6,48.

Tabel 5. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap *FP* pada ekstraksi memakai TOA (Konsentrasi HNO₃ 2 M, volume FA= FO = 10 mL, konsentrasi umpan 5 g/10mL konsentrasi TOA 6 %, waktu pengadukan 15 menit).

Kecepatan pengadukan (rpm)	Faktor Pisah (FP)		
	Nd-Ce	Nd-Y	Nd-La
100	≈ ∞	2,91	≈ ∞
150	≈ ∞	3,02	≈ ∞
200	3,72	1,38	6,48
250	1,17	1,06	3,48
300	1,18	1,06	3,36

Parameter kecepatan pengadukan penting dilakukan untuk mengetahui kecepatan yang optimum. Dilihat dari sisi difusi, laju difusi = $D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2}$, dimana *z* adalah jarak atau lebar lapisan film antar fasa yang ditempuh oleh unsur atau senyawa yang akan mendifusi dari fasa organik atau sebaliknya. Semakin lebar *z* difusi semakin

lambat, untuk memperpendek dilakukan pengadukan yang semakin cepat. Dilihat dari sisi reaksi kimia, $k \cdot [A] = -d \frac{[A]}{dt}$, dengan k = konstanta kecepatan reaksi, yang harganya menurut Arrhenius, $k = Ae^{-E/RT}$.

dengan: A = luas tumbukan, E = energi aktivasi
 T = suhu R = tetapan gas ideal

Semakin cepat pengadukan reaksi akan semakin sempurna karena luas tumbukan juga akan semakin besar. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap harga faktor pisah (FP) disajikan pada Tabel 5.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian optimasi proses ekstraksi neodimium dari konsentrat $Nd(OH)_3$ hasil olah pasir monasit dengan ekstrak T OA, diperoleh kesimpulan sebagai berikut: konsentrasi HNO_3 yang optimum 2M, konsentrasi umpan 5 gram/10 mL, konsentrasi T OA dalam kerosen 6 %, waktu pengadukan yang optimum 15 menit, kecepatan pengadukan 200 rpm. Pada kondisi ini diperoleh $Kd Nd = 0,56$; efisiensi ekstraksi $Nd = 35,70\%$; $FP Nd-La \approx 6,48$; $FP Nd-Ce = 3,72$ dan $FP Nd-Y = 1,38$

DAFTAR PUSTAKA

1. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Nd-en.htm>, Maret (2007), 10-12.
2. Anonim, Research Funding for Rare Earth Free Permanent Magnets, ARPAE Retrived, (2013).
3. GUPTA, C.K. dan KRISHNAMURTHY, N., Extractive Metallurgy of Rare Earths, CRC Press, ISBN 0-415-33340-7, (2005), 1-20.
4. CONNELLY, N G dan DAMHUS, T, ed., Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations. Cambridge: RSC Publ. ISBN 0-85404-438-8. Archived from the original on 2008-05-27. Retrieved 2012-03-13, (2005).
5. CALLOW, R.J. The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium, Pergamon Press. LCCN 67-14541, (1967), 1-2.
6. DIAN PUSPASARI, DWI SETYARINI., Kamus Lengkap Kimia Terbaru. 320 hal, (2010).
7. CONNELLY, N G dan DAMHUS, T, ed., Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005. Cambridge: RSC Publ. ISBN 0-85404-438-8. Archived from the original on 2008-05-27. Retrieved 2012-03-13, (2005).
8. NISHIHAMA SYOUHEI, TAKAYUKI, HIRAI and ISAO KOMASANA, Advanced Liquid-Liquid Extraction System for the Separation of Rare Earth ions by Combination of Conversion of Metal Species With Chemical reaction, Journal of Solid State Chemistry, 171, (2003), 101-108.
9. Anonim. Recording rapid reaction in real time. Department of Process Engineering, Home to Chemical Engineering and Mineral Processing at Stellenbosch University, Publish May 13, (2013), 1-2.
10. KONCSAG, CLAUDIA, and BARBULESCU, ALINA, Liquid-liquid Extraction With and without Chemical Reaction, in Elamin, Mohan, Massa transfer in multi System and its applications, ISBN 971913, (2013), 207-232.
11. LADDA, G.S; DEGALLESAN, T.N. Transport Phenomena in Liquid Extraction. New York : Mc-Graw Hill Publishing, Co., LTD. (1976), 20-22.
12. WELTY, R. JAMES; WICKS, E. CHARLES, WILSON, E. ROBERT ; RORRERE GREGORY. Dasar-Dasar Fenomena Transport. Volume 3. Edisi Ke-4. Terjemahan Gunawan Prasetio. Jakarta: Erlangga. (2004), 2-30.
13. HANSON, C. Reaction Advances in Liquid-Liquid Extraction. First Edition. England: Pergamon Press, (1971).
14. SYOUHEI N, HIRAI T and KOMASANA I, Advanced Liquid-Liquid Extraction System for the Separation of Rare Earth ions by Combination of Conversion of Metal Species With Chemical reaction, Journal of Solid State Chemistry, (2003), 171-172.
15. DWI BIYANTORO, "Pemisahan LT J (Y, La, Ce dan Nd) Dari Hasil Olah Senotim Dengan Cara Ekstraksi Cair-Cair", Prosiding PPI PDITN, PT APB-BATAN, Yogyakarta, (2006), 40 – 45.
16. DING HJ et al., Liquid – liquid Extraction of Protactinium Using Tri Iso Octylamine, Jurnal of Radioanalytical Nuclear Chemistry, Vol 272, NO 2, (2007), 263 – 266.